

PG 15 - SCL-21 US
AP, ...
(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-324526

(43)公開日 平成10年(1998)12月8日

(51)Int.Cl.⁶
C 03 B 5/225
C 03 C 3/093
G 09 F 9/30

識別記号

3 1 6

F I
C 03 B 5/225
C 03 C 3/093
G 09 F 9/30

3 1 6 Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-130088

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22)出願日 平成9年(1997)5月20日

(72)発明者 西沢 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 中尾 泰昌

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54)【発明の名称】 無アルカリガラスの清澄方法

(57)【要約】

【課題】ヒ素やアンチモンの使用量を最少にして、無アルカリガラスの清澄を行う。

【解決手段】1. 5重量%以下のSb₂O₃、5.0重量%以下のSO₃、2.0重量%以下のFe₂O₃および5.0重量%以下のSnO₂からなる群から選ばれる1種以上の有効量と、5.0重量%以下のC₁および5.0重量%以下のFからなる群から選ばれる1種以上の有効量とを含有せしめて熔解、清澄する。

Copied
from SCL-2015

【特許請求の範囲】

【請求項1】歪点が640°C以上でAs₂O₃含有量が0.5重量%以下の無アルカリガラスを熔解時に清澄する方法であって、1.5重量%以下のSb₂O₃、5.0重量%以下のSO₃、2.0重量%以下のFe₂O₃および5.0重量%以下のSnO₂からなる群から選ばれる1種以上の有効量と、5.0重量%以下のC₁および5.0重量%以下のFからなる群から選ばれる1種以上の有効量とを含有せしめて熔解、清澄することを特徴とする清澄方法。

【請求項2】1.5重量%以下のSb₂O₃、5.0重量%以下のSO₃、2.0重量%以下のFe₂O₃および5.0重量%以下のSnO₂からなる群から選ばれる1種以上を含量で0.01重量%以上と、5.0重量%以下のC₁および5.0重量%以下のFからなる群から選ばれる1種以上を含量で0.01重量%以上とを含有せしめて熔解、清澄することを特徴とする請求項1記載の清澄方法。

【請求項3】C₁を0.01~2.0重量%含有せしめる請求項1または2記載の清澄方法。

【請求項4】SO₃を0.01~2.0重量%含有せしめる請求項1、2または3記載の清澄方法。

【請求項5】無アルカリガラスが重量表示で以下の成分を含有する請求項1、2、3または4記載の清澄方法。

SiO ₂	40~80%
Al ₂ O ₃	0~35%
B ₂ O ₃	0~25%
MgO	0~30%
CaO	0~30%
SrO	0~30%
BaO	0~30%
MgO+CaO+SrO+BaO	1~50%

【請求項6】ガラス中に、重量表示で

As ₂ O ₃	0~0.5%
Sb ₂ O ₃	0~1.5%
SO ₃	0~5.0%
Fe ₂ O ₃	0~2.0%
SnO ₂	0~5.0%
Sb ₂ O ₃ +SO ₃ +Fe ₂ O ₃ +SnO ₂	0.01~5.0%
C ₁	0~5.0%
F	0~5.0%
C ₁ +F	0.01~5.0%

を含有する無アルカリガラス。

【請求項7】As₂O₃およびSb₂O₃を実質的に含有しない請求項6記載の無アルカリガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は歪点の高い無アルカリガラスの清澄方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、各種ディスプレイ用基板ガラス、特に表面に金属ないし酸化物の薄膜等を形成させるものでは、以下に示す特性が要求されてきた。

(1) アルカリ金属酸化物を含有していると、アルカリ金属イオンが薄膜中に拡散して、膜特性を劣化させてしまうため、実質的にアルカリ金属イオンを含まないこと。

(2) 薄膜形成工程で高温にさらされるため、ガラスの変形およびガラスの構造安定化に伴う収縮(熱収縮)を最小限に抑えるため、高い歪点を有すること。

【0003】(3) 半導体形成に用いられる各種薬品に対して充分な化学耐久性を有すること。特にSiO_xやSi_xN_yのエッチングのためのバッファードフッ酸(フッ酸+フッ化アンモニウム; BHF)、およびITOのエッチングに用いられる塩酸を含有する薬液、金属電極のエッチングに用いられる各種の酸(硝酸、硫酸等)、レジスト剥離液のアルカリに対して耐久性があること。

(4) 内部および表面に欠点(泡、脈理、インクルージョン、ピット、キズ等)をもたないこと。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】電子用途の基板ガラスでは上記(4)の品質に対する要求は厳しい。したがって、特に泡を効率的に除く目的で、従来の基板ガラスではヒ素やアンチモンを1~2重量%添加してガラスの熔解し、清澄を行うことが多かった。ヒ素やアンチモンは高温粘性の高いガラスの清澄剤として知られている。

【0005】しかし、ヒ素やアンチモン、特にヒ素は、環境に悪影響を与える元素であるため、ガラスのリサイクルに支障が生じるうえ、ガラスの製造工場や処理工場内でのガラスの取り扱いに注意が必要であり、かつエッチング廃液の無害化処理にも多大の設備が必要であった。

【0006】本発明の目的は、歪点の高い無アルカリガラスの熔解において、ヒ素やアンチモンを使用しないか、使用量をごく少量としても清澄が可能なガラスの熔解時の清澄方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、歪点が640°C以上でAs₂O₃含有量が0.5重量%以下の無アルカリガラスを熔解時に清澄する方法であって、1.5重量%以下のSb₂O₃、5.0重量%以下のSO₃、2.0重量%以下のFe₂O₃および5.0重量%以下のSnO₂からなる群から選ばれる1種以上の有効量と、5.0重量%以下のC₁および5.0重量%以下のFからなる群から選ばれる1種以上の有効量とを含有せしめて熔解、清澄することを特徴とする清澄方法を提供する。

【0008】本発明は、本発明者らが特定の清澄剤の組み合わせを用いることにより、清澄効果を高め、歪点の

高い無アルカリガラスの熔解において、ヒ素やアンチモンを使用しないか、使用量を少量としても清澄できることを知見したことに基づく。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、 Sb_2O_3 、 SO_3 、 Fe_2O_3 および SnO_2 のいずれか1つ以上、ならびにFおよびC1のいずれか1つ以上が有効量添加されることが必須である。有効量は無アルカリガラスの組成にも依存するが、一般的には、それぞれ含量で0.01重量%以上含有されれば効果がある。これらの清澄剤が併用されることにより、飛躍的に清澄効果が高まる。なお、添加量をあまり多くしても効果が飽和する一方、ガラスの特性に影響を与えるおそれがあるため、それぞれ含量で5.0重量%以下、好ましくは2.0重量%以下、とすることが実用的である。

【0010】このうち、 Sb_2O_3 は高温粘性の大きいガラスの清澄剤として知られており、同様の機能を持つ As_2O_3 よりも環境への悪影響が少ない。その添加量は、環境への悪影響を最小限とするため、1.5重量%以下とする。1.0重量%以下とすることが好ましく、特に好ましくは不純物の程度を超えて実質的に含有されない。

【0011】 SO_3 は原料に熱を加えていく際に多量の泡を発生し、かつ、泡を大きくする成分であり、建築用にしばしば用いられるソーダライムシリケートガラスの清澄剤として用いられることが多い。 SO_3 源は無アルカリであるかぎり、どのような塩の形で加えてもよいが、通常はアルカリ土類の硫酸塩として加える。0.01重量%以上添加することにより、清澄効果が得られる。添加量が多すぎると、泡の発生が過剰となり原料へ添加する意味がないため、実用上は5.0重量%以下、好ましくは2.0重量%以下、とされる。

【0012】 Fe_2O_3 は原料に熱を加えていく際に $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_2O + O_2$ となって酸素泡を発生する成分である。0.01重量%以上添加することにより、清澄効果が得られる。添加量をあまり多くしても効果が飽和する一方、ガラスの着色が著しくなるため、2.0重量%以下、好ましくは1.0重量%以下、とする。

【0013】 SnO_2 は原料に熱を加えていく際に $SnO_2 \rightarrow SnO + 1/2 \cdot O_2$ となって酸素泡を発生する成分である。0.01重量%以上添加することにより、清澄効果が得られる。添加量をあまり多くしても効果が飽和する一方、ガラスの特性に影響を与えるおそれがあるため、5.0重量%以下、好ましくは2.0重量%以下、とする。

【0014】一方、FやC1も、原料に熱を加えていく際に多量の泡を発生し、かつ、泡を大きくする成分であるが、上記 Sb_2O_3 、 SO_3 、 Fe_2O_3 および SnO_2 のいずれか1つ以上と併用することにより、清澄効果が飛躍的に向上する。これらは、通常、アルカリ土類

10

20

30

40

50

のフッ化物や塩化物として加えうる。それぞれ0.01重量%以上添加することにより、清澄効果が得られる。添加量をあまり多くしても効果が飽和する一方、ガラスの特性（特に歪点低下）に影響を与えるおそれがあるため、5.0重量%以下、好ましくは2.0重量%以下とする。

【0015】本発明はアルカリ金属酸化物を実質的に含有しない無アルカリガラスで、歪点が640°C以上のものを対象とする。かかるガラスは、清澄可能な温度が高温域にあるため、ソーダライムシリケートガラスのように通常の芒硝による清澄ができないと考えられており、ヒ素による清澄が行われていた。

【0016】具体的には、重量表示で実質的に以下のような組成が例示できる。

SiO_2	4.0~8.0%
Al_2O_3	0~3.5%
B_2O_3	0~2.5%
MgO	0~3.0%
CaO	0~3.0%
SrO	0~3.0%
BaO	0~3.0%
$MgO + CaO + SrO + BaO$	1~5.0%

【0017】特に、以下のような2種類の組成は歪点が高いため、高温粘性が大きく、本発明が効果的に適用できる。すなわち、重量表示で実質的に、

SiO_2	5.5~6.5%
Al_2O_3	1.0~1.8%
B_2O_3	0~3%
MgO	0~3%
CaO	8~1.5%
SrO	8~1.5%
BaO	0~2%
$MgO + CaO + SrO + BaO$	1.0~3.5%

または、

SiO_2	5.8~6.5.0%
Al_2O_3	1.5~2.2.0%
B_2O_3	5.0~1.2.0%
MgO	0~6.0%
CaO	0~7.0%
SrO	4.0~1.2.0%
BaO	0~2.0%
$MgO + CaO + SrO + BaO$	9.0~18.0%

となるものである。

【0018】本発明のガラスは、例えば次のような方法で製造できる。通常使用される各成分の原料を目標成分になるように調合し、本発明の所定の清澄剤を添加したのち、これを熔解炉に連続的に投入し、1500~1600°Cに加熱して熔融する。この熔融ガラスを1200~1500°Cに保持することにより、泡ぬき（清澄）し、フロート法等により所定の板厚に成形し、徐冷後切

5

断する。清澄時に減圧を併用してもよい。
【0019】このようにして、製造されたガラスは、ガラス中に重量表示で

As ₂ O ₃	0~0.5%
Sb ₂ O ₃	0~1.5%
SO ₃	0~5.0%
Fe ₂ O ₃	0~2.0%
SnO ₂	0~5.0%
Sb ₂ O ₃ + SO ₃ + Fe ₂ O ₃ + SnO ₂	0.01~5.0%

C1	0~5.0%
F	0~5.0%
C1 + F	0.01~5.0%

を含有する無アルカリガラスである。ヒ素、アンチモンは実質的に含有されないことが好ましい。

【0020】

【実施例】表に本発明の実施例を示す。SiO₂、Al₂O₃、B₂O₃、MgO、CaO、SrOおよびBaOは工業用原料を用いて合計で100重量部となるように調合し、Sb₂O₃、SO₃、C1、F、Fe₂O₃およびSnO₂（清澄剤）はこれに上乗せする形で加えた。

【0021】表中に示した「泡数（1）」は調合原料バッチ（500g）を白金坩堝に入れ、1600°Cで1時間熔解、徐冷後のガラス表面から1cm下から2cm下までの間にある泡の数（個/g）を示す。また、「泡数

6

（2）」には調合原料バッチ（500g）を白金坩堝に入れ1600°Cで30分熔解後、通常のスクリュー状のスターラを用いて20rpmで攪拌しながら20分熔融、徐冷後のガラス表面から1cm下から2cm下までの間にある泡の数（個/g）を示す。

【0022】表にはガラスの50~350°Cでの平均の熱膨張係数と歪点と耐塩酸性も示す。例1~19は実施例、例20~38は比較例である。特に例1~8と例24~27とを比較することにより、清澄剤の併用の効果

10 がわかる。

【0023】実施例のガラスは泡数（1）に示すように熔融初期に泡の残りと、泡数（2）に示すように攪拌したときの泡の熔け残り、攪拌リボイル（再沸）泡がいずれも少なく、また、ガラスの均一性も良く、高品質なガラスの製造に適当であることがわかる。また、これらの清澄剤は熱膨張係数、歪点、耐塩酸性に影響を与える、好ましい清澄剤であるといえる。

【0024】また、SO₃、C1、Fの量は添加量で示しているが、これらガラスを熔融する間に一部揮散してしまうため残存量はこれより少なくなる。この残存量はガラス組成に依存する。例えば、例3では、0.2%のF、0.2%のC1、0.05%のSO₃などの残存がある。

【0025】

【表1】

重量部	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8
SiO ₂	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Al ₂ O ₃	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
B ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
CaO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SrO	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0
F	0.5	0.0	0.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5
Cl	0.0	0.5	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	0.5
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
As ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	100.6	100.6	101.1	101.0	100.7	100.7	101.2	101.1
熱膨脹係数 ($\times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$)	38	38	38	38	38	38	38	38
歪点($^\circ\text{C}$)	660	660	660	660	660	660	660	660
耐塩酸性 (mg/cm ²)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
泡数(1)	120	120	90	105	105	105	85	105
泡数(2)	75	75	45	60	45	45	30	45
均質性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0026】

* * 【表2】

重量部	例9	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16
SiO ₂	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Al ₂ O ₃	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
B ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
CaO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SrO	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
BeO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₃	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
F	0.0	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	0.0	0.5
Cl	0.5	0.0	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5
As ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sb ₂ O ₃	1.1	1.1	1.1	0.6	0.5	0.5	0.0	0.0
Total	101.6	101.6	102.3	101.0	101.0	101.7	101.0	101.0
熱膨脹係数 ($\times 10^{-7}$ /℃)	38	38	38	38	38	38	38	38
歪点(℃)	660	660	660	660	660	660	660	660
耐塩酸性 (mg/cm ²)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
泡数(1)	110	100	60	120	120	70	130	130
泡数(2)	60	60	50	65	65	55	65	65
均質性	○	○	○	○	○	○	○	○

【0027】

* * 【表3】

11

12

重量部	例17	例18	例19	例20	例21	例22	例23
SiO ₂	60.0	60.0	58.9	60.0	60.0	60.0	60.0
Al ₂ O ₃	17.0	13.0	16.5	17.0	17.0	17.0	17.0
B ₂ O ₃	7.0	2.0	8.9	7.0	7.0	7.0	7.0
MgO	4.0	0.0	0.7	4.0	4.0	4.0	4.0
CaO	5.0	12.0	4.2	5.0	5.0	5.0	5.0
SrO	7.0	13.0	1.9	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	0.0	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₃	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
F	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl	0.5	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
As ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	1.6	1.1	0.5	0.0
Total	101.7	101.2	101.2	101.6	101.1	100.5	100.0
熱膨脹係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	38	52	38	38	38	38	38
歪点(°C)	660	700	670	660	660	660	660
耐塩酸性 (mg/cm ²)	<0.1	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
泡数(1)	80	50	110	130	230	420	750
泡数(2)	66	20	60	120	180	330	1200
均質性	○	○	○	○	×	×	×

【0028】

* * 【表4】

13

14

重量部	例24	例25	例26	例27	例28	例29	例30
SiO ₂	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Al ₂ O ₃	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
B ₂ O ₃	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
MgO	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
CaO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SrO	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
Cl	0.1	0.5	1.0	5.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
As ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	100.1	100.5	101.0	105.0	101.0	101.0	101.0
熱膨脹係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	38	38	38	38	38	38	38
融点(°C)	660	660	660	660	660	660	660
耐塩酸性 (mg/cm ²)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
泡数(1)	270	240	225	210	150	250	255
泡数(2)	120	90	85	70	100	75	150
均質性	○	○	○	○	○	○	○

【0029】

* * 【表5】

15

16

重量部	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37	例38
SiO ₂	60.0	58.3	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
Al ₂ O ₃	13.0	16.5	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0
B ₂ O ₃	2.0	8.9	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
MgO	0.0	0.7	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
CaO	12.0	4.2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
SrO	13.0	1.9	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
BaO	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SO ₃	0.0	0.0	1.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0
F	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.5	1.0	5.0
Cl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
SnO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
As ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sb ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Total	100.0	100.0	101.0	105.0	100.1	100.5	101.0	105.0
熱膨張係数 ($\times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$)	52	38	38	38	38	38	38	38
歪点($^\circ\text{C}$)	700	660	660	660	660	660	660	660
耐塩酸性 (mg/cm ²)	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
泡数(1)	400	160	150	140	270	240	250	210
泡数(2)	600	120	100	120	120	90	75	75
均質性	×	○	○	○	○	○	○	○

【0030】

【発明の効果】本発明によるガラスは、人体および地球
環境を悪化させずに、高品質なガラス基板（ディスプレ*

* イ用基板、フォトマスク基板、TFTタイプのディスプレー基板等）、およびその製造方法として好適である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)